

Japan Patent Office
Patent Gazette

Patent No. 2884189
Date of Registration: February 12, 1999
Date of Publication of Gazette: April 19, 1999
International Class(es): C07B 45/02, C07C 303/04, C07C 309/30,
C07C 309/46
(9 pages in all)

Title of the Invention: Sulfonating Agent and Sulfonation
Process
Patent Appln. No. 03-516520
Filing Date: October 9, 1991
International Filing No. PCT/JP91/01372
International Publication No. WO92/06935
International Publication Date: April 30, 1992
Date of Filing
Substantive Examination: September 22, 1997
Priority Claimed: Serial No. 02-273725
Filing Date: October 12, 1990
Country: Japan
Patentee(s): KONISHI CHEMICAL IND. CO., LTD.
Inventor(s): Eiji OGATA
Norio YANASE
Takayuki KITAHARA

(transliterated, therefore the
spelling might be incorrect)

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2884189号

(45) 発行日 平成11年(1999) 4月19日

(24) 登録日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 7 B 45/02

C 0 7 B 45/02

C 0 7 C 303/04

C 0 7 C 303/04

309/30

309/30

309/46

309/46

請求項の数17(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-516520

(86) (22) 出願日 平成3年(1991)10月9日

(86) 国際出願番号 PCT/J P 9 1 / 0 1 3 7 2

(87) 国際公開番号 W O 9 2 / 0 6 9 3 5

(87) 国際公開日 平成4年(1992) 4月30日

審査請求日 平成9年(1997) 9月22日

(31) 優先権主張番号 特願平2-273725

(32) 優先日 平2(1990)10月12日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 999999999

小西化学工業株式会社

和歌山県和歌山市小雑賀3丁目4番77号

(72) 発明者 尾形 栄治

和歌山県和歌山市和歌川町10番3号

(72) 発明者 柳瀬 典男

和歌山県和歌山市栄谷27番地-9

(72) 発明者 北原 隆行

和歌山県和歌山市三葛561-3

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外2名)

審査官 西川 和子

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁸, DB名)

C07B 45/02

CA (STN)

REGISTRY (STN)

(54) 【発明の名称】 スルホン化剤及びスルホン化法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式



〔式中、R¹は同一又は相異なる炭素数1～3の低級アルキル基を示す。nは3、4又は5の整数を、mは1又は2の整数を示す。但しn+m≤6である。〕
で表わされるスルホン化剤。

【請求項2】 R¹がメチル又はエチルである請求項1のスルホン化剤。

【請求項3】 R¹がメチルである請求項2のスルホン化剤。

【請求項4】 nが3である請求項1又は2のスルホン化剤。

【請求項5】 mが1である請求項1、2、3又は4のスルホン化剤。

【請求項6】 1,3,5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン-3-スルホン酸、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン-4-スルホン酸、1,2,3,4,5-ペンタメチルベンゼン-6-スルホン酸、1,3,5-トリメチルベンゼン-2,4-ジスルホン酸及び1,3,5-トリエチルベンゼン-2-スルホン酸から成る群から選ばれた1種である請求項1のスルホン化剤。

【請求項7】 1,3,5-トリメチルベンゼン-2-スルホ

ン酸である請求項 6 のスルホン化剤。

【請求項 8】芳香族化合物をスルホン化するに当り、 *

*一般式



〔R¹は同一又は相異なる炭素数 1～3 の低級アルキル基を示す。n は 3、4 又は 5 の整数を、m は 1 又は 2 の整数を示す。但し n+m ≤ 6 である。〕

で表わされる化合物をスルホン化剤としてスルホン化することを特徴とする芳香族化合物のスルホン化方法。

【請求項 9】R¹ がメチル又はエチルである請求項 8 のスルホン化方法。

【請求項 10】R¹ がメチルである請求項 9 のスルホン化方法。

【請求項 11】n が 3 である請求項 8 又は 9 のスルホン化方法。

【請求項 12】m が 1 である請求項 8、9、10 又は 11 のスルホン化方法。

【請求項 13】スルホン化剤が、1,3,5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン-3-スルホン酸、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン-4-スルホン酸、1,2,3,4,5-ペンタメチルベンゼン-6-スルホン酸、1,3,5-トリメチルベンゼン-2,4-ジスルホン酸及び 1,3,5-トリエチルベンゼン-2-スルホン酸から成る群から選ばれた少くとも 1 種である請求項 8 のスルホン化方法。

【請求項 14】スルホン化剤が 1,3,5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸である請求項 13 のスルホン化方法。

【請求項 15】芳香族化合物が芳香族アミン化合物である請求項 8 記載のスルホン化方法。

【請求項 16】芳香族化合物がアミノ基を置換基として有しない芳香族化合物である請求項 8 記載のスルホン化方法。

【請求項 17】芳香族化合物が芳香族高分子化合物である請求項 8 記載のスルホン化方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、スルホン化剤及びこれを用いたスルホン化法殊に芳香族化合物のスルホン化法に関する。

背景技術

従来より、芳香族化合物をスルホン化してその芳香環※

※にスルホン酸基を導入する為のスルホン化剤としては、

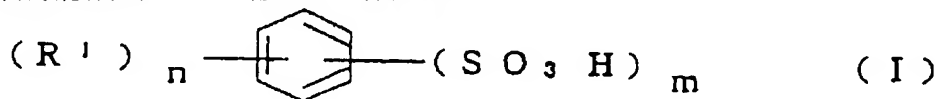
(濃) 硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、無水硫酸、ジオキサンの SO₃ 付加物、アミンの SO₃ 付加物等が主に使用されている。しかしながら、上記スルホン化剤を用いてスルホン化する場合には、種々の問題がある。例えば、硫酸、発煙硫酸を用いる時は、水が副生して反応率の低下を引き起こす。この反応率の低下を防ごうとすると過剰のスルホン化剤を使用しなければならず、結果として大量の廃酸が生じることとなる。一方クロルスルホン酸、無水硫酸を用いる時は、廃酸を生じないが、これらは硫酸、発煙硫酸に比してスルホン化力が強く酸化性も強いためにスルホン等の副生物が生成したり、得られるスルホン化物が着色したりする。ジオキサンやアミンの SO₃ 付加物は、クロルスルホン酸、無水硫酸に比してスルホン化力が穏やかであるが、廃酸が生じ、付加物の回収も困難である。

また、芳香族アミン化合物のスルホン化は所謂ベーキング、即ち芳香族アミンと理論量の硫酸とからアミン酸性硫酸塩をつくり、これを固体状態或いは溶剤中、高温で加熱脱水してアミンスルホン酸とする方法により行われている。上記ベーキング法においても次のような問題がある。即ち、固体状態で高温に加熱する方法（固体法）は酸化され易い物質には適用できず、特殊な反応装置が必要な上、反応装置の腐食が激しく、一方溶剤中で加熱する方法（溶剤法）は酸化され易い物質にも適用でき、特殊な反応装置も必要としないが、溶剤による共沸脱水が反応の律速段階であるためにスケールアップすると、反応時間が極端に長くなりしかも製品の酸化が生じるため、実質上スケールアップによる大量生産ができなくなる。

発明の開示

本発明は、従来のスルホン化剤における上記問題を伴うことなく芳香族化合物を工業的に有利にスルホン化できるスルホン化剤及びこれを用いた芳香族化合物のスルホン化方法を提供することを目的とする。

即ち、本発明のスルホン化剤は、一般式 (I)



〔式中、R¹は同一又は相異なって炭素数 1～3 の低級アルキル基を、n は 3、4 又は 5 の整数を、m は 1 又は 2 の整数をそれぞれ示す。但し n+m ≤ 6 である。〕

で表されるトリ-、テトラ-又はペンターアルキルベンゼンスルホン酸である。

本発明者の研究によれば、芳香族化合物を上記一般式

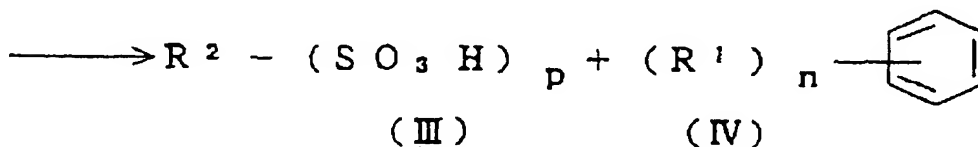
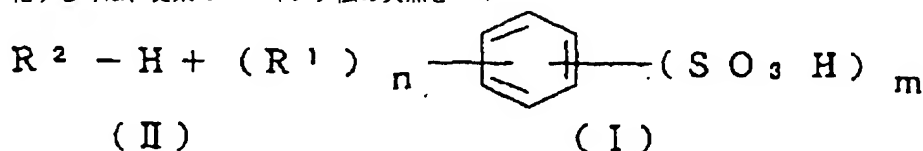
5

(I) で表される本発明スルホン化剤でスルホン化する時は、穏やかにスルホン化が進み、水を副生することなく廃酸が生成したり、好ましくない酸化物やスルホン等が副生したりすることなく、芳香環にスルホン酸基が導入された目的とするスルホン化物を実質的に着色なく収率良く高純度で得ることができることが見出された。また殊に本発明スルホン化剤によって芳香族アミン化合物をスルホン化する時は、従来のベーキング法の欠点を一*

6

* 挙に解消できる。即ち固体法の場合の様に酸化反応を伴ったり特殊な反応装置を必要としたりすることなく、通常の反応装置で溶剤法では困難とされていたスケールアップを任意に容易に行うことが可能となり短時間に目的とするスルホン化物を収率良く収得できる。

本発明スルホン化剤による芳香族化合物のスルホン化反応は下式により表わされる。



[式中、 R^1 、 n 及び m は前記に同じ。 R^2 は置換基を有し又は有しない芳香環であり、 $R^2 - H$ に於ける H は芳香環を構成する炭素原子に直接結合した水素原子を示す。 p は芳香環に導入されるスルホン酸基の数で通常1又は2の整数である。]

即ち本発明スルホン化剤によるスルホン化によれば、芳香族化合物の芳香環を構成する炭素原子に直接スルホン酸基が導入される。スルホン酸基の導入位置は芳香環に存在する置換基により定まる。たとえば芳香族アミン化合物のスルホン化では、置換基がパラ位にない時はパラ位に、置換基がパラ位にある時はオルト位に夫々スルホン酸基が導入される。反応はほぼ化学量論的に進行し、反応を完結させればスルホン化剤の有するスルホン酸基の全てが芳香族化合物に導入される。本発明スルホン化反応はモノスルホン化反応及びジスルホン化反応を包含し、特にモノスルホン化反応が好ましい。

本発明に於て用いられるスルホン化剤を表す前記一般式(I)中、 R^1 で定義される低級アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピルの炭素数1~3の直鎖又は分枝鎖状低級アルキル基を包含する。これらの中ではメチル又はエチルが好ましく、特にメチルが最も好ましい。アルキル基の数(n)は3~5であり、 n が3であるトリアルキルベンゼンスルホン酸殊にトリメチルベンゼンスルホン酸が最も好ましい。スルホン酸基の数(m)は1又は2であり、殊に m が1であるモノスルホン酸化合物が好ましい。

本発明スルホン化剤を具体的に例示すると、例えば1,3,5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸、1,3,5-トリ

メチルベンゼン-2,4-ジスルホン酸、1,2,4-トリメチルベンゼン-5-スルホン酸、1,2,4-トリメチルベンゼン-3-スルホン酸、1,2,3-トリメチルベンゼン-4-スルホン酸、1,2,3,4-テトラメチルベンゼン-5-スルホン酸、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン-4-スルホン酸、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン-3-スルホン酸、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン-3,6-ジスルホン酸、1,2,3,4,5-ペンタメチルベンゼン-6-スルホン酸、1,3,5-トリエチルベンゼン-2-スルホン酸、1-エチル-3,5-ジメチルベンゼン-2-スルホン酸、1-エチル-3,5-ジメチルベンゼン-4-スルホン酸、1-エチル-3,4-ジメチルベンゼン-6-スルホン酸、1-エチル-2,5-ジメチルベンゼン-3-スルホン酸、1,2,3,4-テトラエチルベンゼン-5-スルホン酸、1,2,4,5-テトラエチルベンゼン-3-スルホン酸、1,2,3,4,5-ペンタエチルベンゼン-6-スルホン酸、1,3,5-トリイソプロピルベンゼン-2-スルホン酸、1-プロピル-3,5-ジメチルベンゼン-4-スルホン酸等を例示することができる。これらの中でもスルホン酸基の両側のオルソ位に低級アルキルが置換をされた化合物たとえば1,3,5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン-3-スルホン酸、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン-4-スルホン酸、1,2,3,4,5-ペンタメチルベンゼン-6-スルホン酸、1,3,5-トリメチルベンゼン-2,4-ジスルホン酸、1,3,5-トリエチルベンゼン-2-スルホン酸等が好ましく、殊に1,3,5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸が最も好ましい。上記本発明スルホン化剤は

何れも公知の化合物であり、公知の種々の方法で容易に合成できる。例えば、アルキルベンゼンを無水硫酸、クロルスルホン酸等でスルホン化する事により合成できる。本発明スルホン化剤を用いるに当っては無水の状態として用いることが好ましい。

本発明スルホン化剤によりスルホン化される芳香族化合物としてはスルホン化が要求される各種の芳香族化合物が包含され、従来スルホン化されてきた化合物が含まれる。その代表的なものを例示すると以下の通りである。

①芳香族アミン化合物

たとえばアニリン、ナフチルアミン、アミノビフェニル、アミノピナフチル、アミノアントラセン、アミノフェナントレン、アミノピレン、アミノアントラキノン等の芳香族アミン化合物を包含し、斯かる芳香族アミン化合物は置換基を有しないか或は1又は2以上の置換基を有するものである。有していてもよい置換基としてはたとえば低級アルキル、ヒドロキシ、低級アルコキシ、ハロゲン原子、ニトロ、カルボキシ、スルホン酸基等を挙げることができる。斯かる置換基を有する芳香族アミン化合物としてはたとえばトルイジン、クロルアニリン、アミノフェノール、ジアミノベンゼン、ニトロアニリン、メトキシアニリン、N,N-ジメチルアニリン、アミノ安息香酸、アニリンスルホン酸、メチルナフチルアミン、クロルナフチルアミン、アミノナフトール、ニトロナフチルアミン、メトキシナフチルアミン、アミノナフトエ酸、ナフチルアミンスルホン酸、アミノアントラセン等を例示できる。好ましい芳香族アミン化合物は、上記置換基を有し又は有しないアニリン又はナフチルアミンである。

②芳香族アミン化合物以外の芳香族化合物

アミノ基を置換基として有しない芳香族化合物でたとえばベンゼン、ナフタリン、アントラセン、ビフェニル、ピナフチル、ターフェニル、フェナントレン、ピレン等の芳香族化合物を包含し、斯かる芳香族化合物は置換基を有しないか或は1又は2以上の置換基を有するものである。有していてもよい置換基としては低級アルキル基、ヒドロキシ、低級アルコキシを挙げることができ、上記置換基と共に存在してもよい他の置換基としてハロゲン原子、カルボキシル基、アルデヒド基、アゾ基、カルボニル基、スルホン酸基等を挙げることができる。斯かる置換基を有する芳香族化合物としては具体的にはたとえばトルエン、エチルベンゼン、キシレン、ジエチルベンゼン、フェノール、クレゾール、キシレノール、クロルフェノール、メトキシベンゼン、ジヒドロキシベンゼン、フェノールスルホン酸、ヒドロキシベンズアルデヒド、ヒドロキシアセトフェノン、ヒドロキシアゾベンゼン、メチルナフタリン、クロルナフトール、ナフトール、ナフトールスルホン酸、メチルアントラセン、アントロノール等を例示できる。好ましい芳香族化

合物は置換基を有しないか、置換基として低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基を有するか或は上記置換基と共に上記共存し得る他の置換基を有するベンゼン又はナフタリンである。

③芳香族高分子化合物

ポリマーの主鎖又は側鎖に芳香環を有する高分子化合物であって、具体的にはポリスチレン、スチレンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体、ポリスルホン等を挙げることができる。これらの中で好ましいものはポリスルホンである。

本発明によるスルホン化反応は、例えば上記スルホン化されるべき芳香族化合物を溶剤の存在下に本発明スルホン化剤と加熱反応させることにより容易に行うことができる。

本発明スルホン化剤は1種単独で或は2種以上混合して使用できる。スルホン化剤の使用量は、目的とするスルホン化化合物に応じて、理論量乃至過剰若しくは過小量使用される。即ち芳香族化合物1モル当たり、スルホン化剤をスルホン酸基の数として理論量乃至若干過剰若しくは過小量となる様に用いる。例えばスルホン酸基が1つ導入されたスルホン化化合物を得ようとする時は、対象となる芳香族化合物に対してスルホン化剤のスルホン酸基の数として0.5~1.5倍、好ましくは0.9~1.2倍用いられる。又スルホン酸基が2つ導入されたスルホン化化合物を得ようとする時は、対象となる芳香族化合物に対してスルホン化剤のスルホン酸基の数として1.5~3.0倍、好ましくは1.8~2.4倍用いられる。

本発明スルホン化方法において使用される溶剤としては、原料芳香族化合物及びスルホン化剤を溶解し、スルホン化反応に悪影響を及ぼさないものであれば特に限定されず各種のものを使用することができる。具体的には、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素類、ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物類、トリメチルベンゼン、トリブチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼン等のアルキルベンゼン類、スルホラン等の複素環化合物類、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の直鎖、分枝鎖又は環状の脂肪族飽和炭化水素類を例示できる。これら溶剤は、単独で又は2種以上を混合して使用され、その使用量は、スルホン化対象化合物により異なり適宜選択されるが、通常スルホン化剤に対して1~20重量倍程度の範囲内とされる。

また、スルホン化反応の反応温度及び反応時間もスルホン化されるべき芳香族化合物により異なり適宜選択され得るが、通常20~200℃程度、0.1~15時間程度の範囲内で行うことができる。

生成する目的スルホン化物は、その生成に伴い反応系

から或いは反応後冷却する事により結晶として又はオイル状物として析出したり若しくは反応系に溶解した状態で得られる。このような状態で得られる生成物は、例えば結晶を濾過後溶剤で洗浄して乾燥したり、オイル状物で分液したり、液分を蒸発除去して乾固物として、実質上無水の遊離酸として単離する事が出来る。或いは反応混合物に水を加え、必要に応じてアルカリ成分を加えて目的のスルホン化物を溶解し、溶剤相と水相に分離した後に該水相より酸析、塩析等の常法により結晶化させ濾過する等常法に従い容易に単離され得る。又、上記の様にし得られたスルホン化物を含有する水相を適当な濃度に調整して各種用途に精製の必要なく使用する事も出来る。斯くして本発明によれば、スルホン化物を遊離酸、必要に応じて塩として高純度で単離する事ができ、しかも該スルホン化物はほとんど着色が無いために精製の必要もなく各種用途に適用する事が出来る。

一方、本発明スルホン化剤は、スルホン化反応に於て前記反応工程式に示す様にスルホン化剤から基-SO₃Hが脱離した低級アルキルベンゼン化合物 (IV) となる。この化合物は反応終了後は溶剤中に溶解した状態で存在しており、目的のスルホン化物が結晶又はオイル状で分離される場合は濾液又は溶剤相に溶解し目的のスルホン化物から分離回収され、又蒸発乾固してスルホン化物を得たときは上記化合物は溶剤と共に蒸留されスルホン化物から分離回収される。前述の如く反応物に水を加えて分液したときは、このアルキルベンゼン化合物は溶剤相に存在しており目的のスルホン化物とは容易に分離回収できる。このようにして回収されたアルキルベンゼン化合物を含む溶剤相はそのままで或いは必要に応じて蒸留してからスルホン化することにより再生使用する事ができる。

実施例

以下実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確なものとする。

実施例 1

1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸59.5部を含む1, 3, 5-トリメチルベンゼン溶液143部を90℃に昇温し、トルエン27.4部を滴下した。この溶液を120℃に9時間保温反応を行った。ついで反応物を採取し、HPLC絶対検量線法で分析を行った結果を以下に示す。

トルエン=1.4部, 反応率=95% (原料消費率, 以下同じ)

トルエン-4-スルホン酸=40.9部, 対消費トルエン収率=84% (対消費原料収率以下同じ)

トルエン-2-スルホン酸=7.7部, 対消費トルエン収率=16%

この反応物に水5部を加え、析出した結果を濾過して目的のスルホン酸結晶を得た。

実施例 2

1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン-3-スルホン酸64.

8部を含む1, 2-ジクロロエタン溶液464部を75℃に昇温し、トルエン27.8部を滴下した。この溶液を還流下 (85℃) に10時間保温反応を行った。次いで反応物を採取し、HPLC絶対検量線法で分析を行った結果を以下に示す。

トルエン=0.8部, 反応率=97%

トルエン-4-スルホン酸=43.9部, 対消費トルエン収率=87%

10 トルエン-2-スルホン酸=6.4部, 対消費トルエン収率=13%

反応物は実施例 1 と同様に処理し、目的物を得た。

実施例 3

1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルベンゼン-6-スルホン酸69.2部を含む1, 2-ジクロロエタン溶液633部を70℃に昇温し、トルエン27.9部を滴下した。この溶液を85℃に1時間保温反応を行った。次いで反応物を採取し、HPLC絶対検量線法で分析を行った結果を以下に示す。

トルエン=0.8部, 反応率=97%

20 トルエン-4-スルホン酸=43.0部, 対消費トルエン収率=85%

トルエン-2-スルホン酸=7.6部, 対消費トルエン収率=15%

反応物は実施例 1 と同様に処理し、目的物を得た。

実施例 4

1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2, 4-ジスルホン酸44.0部を含む1, 2-ジクロロベンゼン溶液250部を70℃に昇温し、トルエン28.9部を滴下した。この溶液を130℃に4時間保温反応を行った。次いで反応物を採取し、HPLC絶対検量線法で分析を行った結果を以下に示す。

30 トルエン=0.9部, 反応率=97%

トルエン-4-スルホン酸=44.5部, 対消費トルエン収率=85%

トルエン-2-スルホン酸=7.9部, 対消費トルエン収率=15%

反応物は実施例 1 と同様に処理し、目的物を得た。

実施例 5

1, 3, 5-トリエチルベンゼン-2-スルホン酸71.0部を含む1, 2-ジクロロベンゼン溶液550部にトルエン27.0部を25℃で滴下した。この溶液を80℃に4時間保温反応を行った。次いで反応物を採取し、HPLC絶対検量線法で分析を行った結果を以下に示す。

トルエン=2.7部, 反応率=90%

トルエン-4-スルホン酸=39.7部, 対消費トルエン収率=87%

トルエン-2-スルホン酸=5.9部, 対消費トルエン収率=13%

この反応物から実施例 1 と同様に処理して目的物を得た。

比較例 1 (濃硫酸によるスルホン化)

50 トルエン27.7部を濃硫酸31.2部と混合し、100~110°

11

で1時間加熱還流した。ついで反応物を採取し、HPLC絶対検量線法で分析を行った結果を以下に示す。

トルエン=4.7部、反応率=83%

トルエン-4-スルホン酸=36.1部、対消費トルエン収率=84%

トルエン-2-スルホン酸=6.9部、対消費トルエン収率=16%

未反応硫酸=6.2部、反応率=80%

副生水=5.1部

上記の比較例のように、濃硫酸によるスルホン化では10水が副生し硫酸濃度がある程度まで低下すると反応が起*

12

*こらなくなってしまうためにトルエン、廃酸、水が残存し、目的物との分離が難しい。

実施例6

1,3,5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸51.7部を含む1,2-ジクロロエタン溶液377.7部を50℃に保温し、フェノール23.1部と1,2-ジクロロエタン38部を含む溶液を約10分で滴下し、約5分で80℃に昇温した。約1.5時間後から油状物質が生成したがそのまま6時間保温反応を行った。反応終了後、冷却し一夜放置して油状物が固化した結晶を濾過した。得られた結晶及び濾液をHPLC絶対検量線法で分析を行った結果を以下に示す。

	4-スルホン酸	2-スルホン酸	ジスルホン酸	フェノール	合計
結晶 重量	39.7部	0.7部	1.0部	0.0部	41.4部
収率 (フェノール)	92.8%	1.6%	1.6%	0.0%	96.0%
濾液 重量	0.3部	1.2部	0.0部	0.1部	1.6部
収率 (フェノール)	0.7%	2.9%	0.0%	0.4%	4.0%
合計 重量	40.0部	1.9部	1.0部	0.1部	43.0部
収率 (フェノール)	93.5%	4.5%	1.6%	0.4%	100.0%

比較例2従来法 (硫酸法)

フェノール23.2部を約65℃で加熱溶解し、濃硫酸23.7

部を1時間かけて滴下した。その間に反応物の温度が67℃~83℃まで上昇した。そのまま80℃で17時間保温し ※

※た。反応開始より終了までの反応物は均一な溶液であった。反応途中及び終了時の反応物をHPLC絶対検量線法で分析した結果を以下に示す。

	4-スルホン酸	2-スルホン酸	ジスルホン酸	フェノール	合計
6時間目 重量	33.4部	5.0部	3.1部	1.3部	42.9部
収率 (フェノール)	77.8%	11.6%	4.9%	5.7%	100 %
終了時 重量	35.9部	2.1部	3.4部	1.4部	42.8部
収率 (フェノール)	83.7%	4.9%	5.4%	6.0%	100 %

残存硫酸1.4部 (対仕込硫酸5.4%)、水4.4部

この様に硫酸法では水が副生して廃酸が生成し、目的物との分離が困難となる。また反応に長時間を要し、しかも目的物である4-スルホン酸の収率が低い。

実施例7~11

実施例1に準じてその他の化合物について行った結果を以下の表に示す。

実施例	対象化合物	スルホン化剤	溶剤	温度	時間	収率	組成比	生成物
7	ナフタレン	Mes_S (1.00)	Mes	120℃	7hr	92%	45% 55%	ナフタレン-1-スルホン酸 ナフタレン-2-スルホン酸
8	ナフタレン	Mes_S (1.00)	Mes	160℃	4hr	96%	19% 81%	ナフタレン-1-スルホン酸 ナフタレン-2-スルホン酸
9	1-ナフトール	Mes_S (1.00)	EDC	80℃	18hr	99%	92% 7% 1%	1-ナフトール-4-スルホン酸 1-ナフトール-2-スルホン酸 1-ナフトール-2,4-ジスルホン酸
10	2-ナフトール	Mes_S (1.00)	EDC	80℃	10hr	97%	95% 5%	2-ナフトール-6-スルホン酸 2-ナフトール-8-スルホン酸
11	サリチル酸	Mes_S (1.00)	o-DCB	120℃	2.5hr	100%	100%	5-スルホサリチル酸

注：反応率＝原料消費率

スルホン化剤 Mes_S = 1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸

() 内はモル比 (スルホン化剤/対象化合物)

溶 剤 Mes = 1, 3, 5-トリメチルベンゼン

EDC = 1, 2-ジクロロエタン

o-DCB = 1, 2-ジクロロベンゼン

反応物を冷却し析出している結晶を濾過する事によって遊離スルホン酸を得ることが出来た。又、これらの反応物に水を加え苛性ソーダで中和して分液した後、得られた水溶液に食塩を加えて塩析により、或いは濃縮乾固することにより目的物のスルホン酸塩を単離した。

実施例12

1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸22.0部を含む1, 2-ジクロロエタン溶液75.5部に25℃でポリス

チレン (平均分子量30,000) 19.3部を含む1, 2-ジクロロエタン溶液35.5部を加え、約15分で88℃ (還流状態) まで昇温した。そのまま88℃で17時間保温反応を行った。反応当初は均一な溶液であったが、途中より固体が分離してきた。反応終了後冷却し、溶液から分離していたポリマーを単離し、このポリマーを分析した結果、赤外吸収スペクトルでスルホン酸特有の吸収を示し、水に加えたところ水溶性を示した。

この反応物に水を加えて溶解し、苛性ソーダで中和した後分液して溶剤相を除去してスルホン化ポリマーの水溶液を得た。

実施例13

1,3,5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸20.2部を含む1,2-ジクロロエタン溶液120.8部を50℃に昇温し、でポリスルホン（アモコ社製、P3500）44.3gを含む1,2-ジクロロエタン溶液316.7部を加え、約10分で80℃まで昇温した。そのまま80℃で7時間保温反応を行った。反応当初は均一な溶液であったが、途中より固体が分離してきた。反応終了後冷却し、溶液から分離していたポリマーを単離し、このポリマーを分析した結果、赤外吸収スペクトルでスルホン酸特有の吸収を示し、水に加えたところ水溶性を示した。

反応物を実施例12と同様に処理してスルホン化ポリマーの水溶液を得た。

実施例14

1,3,5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸50.9g (254mmol)を含む1,2-ジクロロベンゼン溶液379gを60℃に昇温し、4-メトキシアニリン31.3g (254mmol)を投入した。この溶液を還流下（177～178℃）に8時間保温反応を行った。ついで反応物を採取し、HPLC絶対検量線法で分析を行った結果を以下に示す。

4-メトキシアニリン=1.0g (8mmol), 反応率=97%
4-メトキシアニリン-2-スルホン酸=48.5g (239mmol), 対消費4-メトキシアニリン収率=97%
HPLC面積百分率 PAMS/PAOS/PADS=99.3/0.3/0.4 (以下同じ)

(注:PAMS=4-メトキシアニリン-2-スルホン酸, PAOS=4-メトキシアニリン-3-スルホン酸, PADS=4-メトキシアニリンジスルホン酸)

この反応物に水200gを加え、苛性ソーダで中和してスルホン酸を水に溶解させた後分液し溶剤相を除去して得られた水相を硫酸で酸析して目的のスルホン酸の結晶を得た。

実施例15

還流冷却器、水分離器を備えた3000lガラスライニング製の反応容器に、1,3,5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸489kg (2.44kmol)を含む1,2-ジクロロベンゼン溶液2080kgを仕込み、60℃に昇温して4-メトキシアニリン300kg (2.44kmol)を投入した。この溶液を還流下（177～178℃）に9時間保温反応を行った。ついで反応物を採取し、HPLC絶対検量線法で分析を行った結果を以下に示す。

4-メトキシアニリン=9kg (0.07kmol), 反応率=97%
4-メトキシアニリン-2-スルホン酸=461kg (2.27kmol), 対消費4-メトキシアニリン収率=96%
HPLC面積百分率 PAMS/PAOS/PADS=99.1/0.7/0.2

反応物から実施例14と同様に処理してスルホン酸の結

晶を得た。

比較例3上記実施例15の反応を従来の硫酸ベーキング法によって行った。

還流冷却器、水分離器を備えた3000lガラスライニング製の反応容器に、4-メトキシアニリン303kg (2.46kmol)を1,2-ジクロロベンゼン1560kgに溶解し、濃硫酸241kg (98.0%, 2.41kmol)を80℃で約6時間で投入し、1時間熟成して約180℃まで昇温した。共沸蒸留される水と溶剤を凝縮分離し、溶剤相のみを反応系に戻しつつ反応させた。水の溜出が終了するまでに26時間を要した。ついで反応物を採取し、HPLC絶対検量線法で分析した結果を以下に示す。

4-メトキシアニリン=61kg (0.50kmol), 反応率=80%

4-メトキシアニリン-2-スルホン酸=352kg (1.73kmol), 対消費4-メトキシアニリン収率=88%

HPLC面積百分率 PAMS/PAOS/PADS=95/3/2

硫酸ベーキングを上記スケールで行うと、反応温度が高いにも拘らず反応に長時間を要し、且つ反応率が低く、しかも不純物含量も増大した。

実施例16

1,3,5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸33.2部を含む1,2-ジクロロベンゼン溶液284.3部を55℃に昇温し、2-ニトロアニリン22.9部を加え、約20分で160℃まで昇温した。そのまま160℃で4時間保温反応を行った。得られた反応物をHPLC絶対検量線法で分析した結果を以下に示す。

残存2-ニトロアニリン=0.7部, 反応率=97%

2-ニトロアニリン-4-スルホン酸=34.0部, 対消費2-ニトロアニリン収率=97%

この反応物に水200gを加え、苛性ソーダで中和してスルホン酸を水に溶解させた後分液し溶剤相を除去して得られた水相を食塩で塩析して目的のスルホン酸ソーダ塩の結晶を得た。

比較例4（硫酸ベーキング法）

2-ニトロアニリン24.7部を含む1,2-ジクロロベンゼン溶液148部を45℃に昇温溶解し、濃硫酸17.1部を40℃で約30分で投入した。40℃で1時間熟成した後昇温した。昇温途中約170℃で泡立ちが激しくなり危険な状態であったため反応を中止した。反応物を採取し、HPLC絶対検量線法で分析した結果2-ニトロアニリン-4-スルホン酸生成率は約20%であった。

比較例5（硫酸ベーキング法）

2-ニトロアニリン20.0部をジフェニルスルホン30部と混合し濃硫酸14.4部を滴下し、150℃で10時間保温反応を行った。得られた反応物をHPLC絶対検量線法で分析した結果を以下に示す。

残存2-ニトロアニリン=2.4部, 反応率=88%

2-ニトロアニリン-4-スルホン酸=24.9部, 対消費2-ニトロアニリン収率=90%

従来の硫酸によるベーキング法では、比較例 4 に見られるように反応温度を高くすると分解を起こして危険な状態となる。又、比較例 5 に見られるように比較的低い温度で反応させると、反応に長時間を要し収率も低い結 *

*果となる。

実施例 17~19

実施例 11 に準じてその他の化合物について行った結果を以下の表に示す。

実施例	対象化合物	スルホン化剤	溶剤	温度	時間	収率	組成比	生成物
17	7ニリン	Mes_S (2.00)	TCB	180℃	6hr	100%	97% 3%	7ニリン-2,4-ジスルホン酸 7ニリン-4-スルホン酸
18	3,4-ジクロ ル-7ニリン	Mes_S (1.00)	o-DCB	180℃	4hr	96%	100%	3,4-ジクロル-7ニリン-6-スルホン酸
19	1-7ミノア トラキノ	Mes_S (1.20)	o-DCB	150℃	6hr	95%	99%	1-7ミノアントラキノ-2-スルホン酸

注：反応率＝原料消費率

スルホン化剤 Mes_S = 1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸

() 内はモル比

溶 剤 o-DCB = 1, 2-ジクロロベンゼン

TCB = トリクロロベンゼン

これらの反応物から実施例 14 又は 16 と同様に処理して

スルホン酸又はソーダ塩の結晶を得た。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.